

10/528472

JC06 Rec'd PCT/PTO 21 MAR 2005

L6 ANSWER 1 OF 1 WPIX COPYRIGHT 2004 THE THOMSON CORP on STN
AN 1981-59317D [33] WPIX Full-text
TI 9-Octa decene di acid di ester production - by olefin metathesis reaction of tri glyceride containing e.g. oleic acid and treating prod. with alcoholic alkali metal alcoholate.
DC D23 E17
PA (TAKS) TAKASAGO PERFUMERY CO LTD
CYC 1
PI JP----56077243 A 19810625 (198133)* 7 <--
JP----87006700 B 19870213 (198710)
ADT JP----56077243 A 1979JP-0154629 19791129
PRAI 1979JP-0154629 19791129
IC B01J-027-10; C07C-067-47; C07C-069-59
AB JP 56077243 A UPAB: 19930915
9-Octadecene diacid diester is produced by subjecting (1) triglyceride containing oleic acid, linolic acid or linolenic acid as main fatty acid component to olefin metathesis reaction, and treating the reaction prod. with (2) alcoholic alkali metal alcoholate.
Component (1) includes pref. olive oil, camellia oil, bean oil, corn oil, cotton seed oil, tallow, etc. It is necessary that component (1) does not contain free fatty acid, antioxidant, water, etc. hindering olefin metathesis reaction. For the olefin metathesis reaction, it is preferred to use tungsten hexachloride-tetraalkyltin as catalyst in a molar ratio of the fatty acid ester of component (1) to tungsten hexachloride of 15-60:1. The ratio of Sn(n-C₄H₉)₄ to tungsten hexachloride is 4:1-6:1. Solvent includes, e.g. benzene, o-dichlorobenzene.
Fats and oils are used as the raw material. The ester gp. of component (1) is weaker in catalyst-poisoning power than the ester gp. of methyl oleate. The yield of the prod. is high.
FS CPI
FA AB
MC CPI: D10-A05; D10-B02; E10-G02B; N03-C; N05-A

BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 昭56—77243

⑤Int. Cl. ³ C 07 C 69/593 // B 01 J 27/10 27/20	識別記号 6556—4H 7059—4G 7059—4G	府内整理番号 原270—5	⑩公開 昭和56年(1981)6月25日
			発明の数 1
			審査請求 未請求

(全 7 頁)

④9—オクタデセンニ酸ジエステルの製造法

⑪特 願 昭54—154629
 ⑫出 願 昭54(1979)11月29日
 ⑬發明者 西口毅
 名古屋市名東区西里町5—55西
 里第一住宅32
 ⑭發明者 後藤晋一
 岐阜県不破郡関ケ原町大字関ケ

原270—5
 ⑮發明者 杉崎勝久
 鈴鹿市白子町45—1
 ⑯發明者 梶原鳴雪
 名古屋市名東区西里町5—55
 ⑰出願人 高砂香料工業株式会社
 東京都中央区八丁堀一丁目四番
 一号
 ⑱代理人 弁理士 有賀三幸 外1名

明 紹 著

1. 発明の名称

9—オクタデセンニ酸ジエステルの製造法

2. 特許請求の範囲

1. オレイン酸、リノール酸、リノレン酸を主な構成脂肪酸とするトリグリセライドをオレフインメタセシス反応に付し、次いで得られる成膜体をアルコール性アルカリ金属アルコラートで処理することを特徴とする9—オクタデセンニ酸ジエステルの製造法。

2. オレフインメタセシス反応を、六塩化タンクステンとテトラアルキルスズよりなる触媒の存在下に行う特許請求の範囲第1項記載の製造法。

3. トリグリセライドが、オリーブ油、椿油、

茶油、カポック油、キヨウニン油、ベニバナ油、スカ油、大豆油、トウモロコシ油、バーム油、ヒマワリ油、綿実油、落花生油、又は牛脂である特許請求の範囲第1項記載の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は9—オクタデセンニ酸ジエステルの製造法、更に詳細には、天然の動植物油から9—オクタデセンニ酸ジエステルを得る効率的な工業的製造法に関する。

9—オクタデセンニ酸ジエステルは、これを閉環させることによりムスク香料として重要なジペトンに導くことができる極めて有用な化合物である。

従来、この化合物を製造する方法としては、

オレイン酸メチルエステルをオレフィンメタセシス反応に付す方法が知られている。[P.B. Van Dam ら : J.Am.Oil Chem.Soc., 51, 389 - 392 (1974) 及び特開昭52-118447 ち]。しかし、この方法は原料のオレイン酸メチルエステルが天然油脂に比べ高価であり、また、その反応性もあまり高くないので、工業的製法としては満足できるものではない。

また一方、オリーブ油についてオレフィンメタセシス反応を行つた報告 [④ J.C.S.Chem. Comm., 1121-1122 (1972)、及び⑤ J. Am.Oil Chem.Soc., 51, 389 - 392 (1974)] がなされているが、④の文献では、その反応生成物中に 9-オクタデセンを確認したにと

どより、また⑤の文献では、生成物の考察は行つているが、これを単離定量していない。

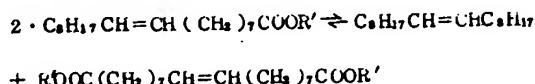
本発明者は、オリーブ油のオレフィンメタセシス反応について観察研究を重ねた結果、この反応成績体をアルコール性アルカリ金属アルコラートで処理すると 9-オクタデセンニ酸ジエステルが得られることを見出した。更にまた、本発明者は、オリーブ油の如きオレイン酸を主な構成脂肪酸とするトリグリセライドのみならず、リノール酸、リノレン酸を構成脂肪酸とするトリグリセライドの場合にも同様に 9-オクタデセンニ酸ジエステルが得られることを見出した。

本発明は斯る新知見に基いて完成されたもので、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸

- 3 -

を主な構成脂肪酸とするトリグリセライドをオレフィンメタセシス反応に付し、ついで得られる成績体をアルコール性アルカリ金属アルコラートで処理して 9-オクタデセンニ酸ジエステルを製造する方法である。

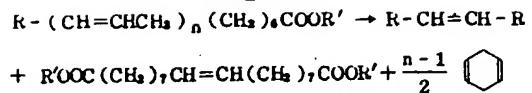
本発明において、油脂の不飽和脂肪酸残基がオレイン酸のみの場合は、オレフィンメタセシス反応は、反応式をトリグリセライドの一つの構成脂肪酸で示すと、次の反応式に従つて進行する。



オレフィンメタセシス反応は可逆反応であるため、脂肪酸残基がリノール酸、リノレン酸を含む場合には、多くのオレフィン化合物

を生成しうる。例えば、リノール酸残基、 $C_8H_{17}-(CH=CHCH_2)_2(CH_2)_nCOOK$ 、どうしの反応では一次生成物として、 $C_8H_{17}CH=CH(CH_2)_nCOOK$ 、 $C_8H_{17}-(CH=CHCH_2)_2(CH_2)_nCOOR'$ 、 $C_8H_{17}CH=CHC_8H_{17}$ 、 $C_8H_{17}-(CH=CHCH_2)_2C_8H_{17}$ 、 $R'OC(CH_2)_n(CH=CHCH_2)_2(CH_2)_nCOOK$ 、 が生成するが、未反応のリノール酸残基及びこれらの一次生成物は更に反応しあつて、多くの二次反応生成物を与えうる。しかし、ポリエンの反応で生成する 1,4-シクロヘキサジエンは六員環のものと特異な安定性によりもはやメタセシス反応を行わず、メタセシス反応の平衡系外に出るため最終的には次のような反応が行われることになる。脂肪酸残基がリノレン酸の場合も最終的にはリノール酸の場合と同じ反応が行われる。

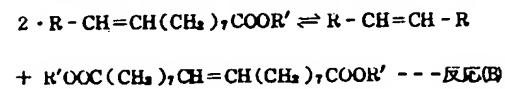
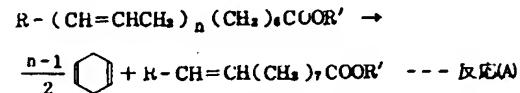
- 5 -



リノール酸の場合: $R=C_8H_{17}$, $n=2$

リノレン酸の場合: $R=C_9H_{16}$, $n=3$

これらの反応は、便宜上次の二つの反応に分解して考えることができる。



$R=C_8H_{17}$, $n=1$ のときオレイン酸

$R=C_8H_{17}$, $n=2$ のときリノール酸

$R=C_9H_{16}$, $n=3$ のときリノレン酸

反応生成物は複雑で分析、解析困難な混合組成物であるが、後述の後処理の結果から反

- 7 -

のうち、ナタネ油、カラシ油等のエルカ酸型油脂及びヒマシ油等のオキシ酸型油脂を除き、そのほとんどが使用できる。構成脂肪酸としてオレイン酸、リノール酸又はリノレン酸を多く含む油脂は、例えば「油脂化学便覧」、日本油化学協会編、丸善株式会社出版（昭和33年発行）第26-31頁の表を利用して適宜選択できる。好ましいトリグリセライドとしては、例えばオリーブ油、サザンカ油、椿油、茶油、カボツク油、ゴマ油、コメヌカ油、大豆油、トウモロコシ油、バーム油、ヒマワリ油、ベニバナ油（サフラワー油）、棉実油、落花生油、牛脂等が挙げられる。

これらの油脂を本発明の原料に供する場合、その中にオレフィンメタセシス反応を阻害す

特開昭56-77243(3)
る場合は平衡反応であつてその反応率は理論的には50%である。反応(A)により得られた反応生成物および未反応のトリグリセライドを、更にアルコール性アルカリ金属アルコラートで処理し、9-オクタデセン二酸アルキルエステル並びに飽和および不飽和脂肪酸アルキルエステルを得る。回収された不飽和脂肪酸アルキルエステルは再度公知の方法 [P.B. Van Damら: J.Am.Oil Chem.Soc., 51, 389-392 (1974) 及び特開昭52-118447号] に従いオレフィンメタセシス反応せしめ、9-オクタデセン二酸アルキルエステルとすることができる。

本発明の原料であるトリグリセライドとしては、一般に市販されている天然動植物油脂

- 8 -

る、例えば遊離脂肪酸、抗酸化剤、水等の活性水素化合物が存在しないことが必要である。現在油脂工業の分野で供給されている精製油脂においては遊離脂肪酸は充分に除かれているから、抗酸化剤無添加のものを使用するのが好ましい。また、古くなつて品質が劣化し、酸価及び過酸化物価が高くなつた油脂の場合には、例えば「油脂化学製品便覧」油脂化学製品便覧編集委員会編、日刊工業新聞社（昭和38年発行）第264-265頁に記載のように、苛性ソーダ溶液で洗浄する方法等によつて精製して使用する。

オレフィンメタセシス反応は、前述の J. Am.Oil Chem.Soc., 51, 389-392 (1974) 及び「油化学」25, No.11, 779-783

- 9 -

(1976)に記載の条件下実施される。この時、触媒として、六塩化タンクステン-テトラアルキルスズを使用するのが好ましい。テトラアルキルスズ中 $\text{Sn}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4$ は $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ 及び $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ に比較し安価であり、沸点が高いのでとり扱いが容易であり、しかも毒性が低く、活性も高いので特に好適である。

以下京山

特開昭56-77243(4)
六塩化タンクステン- $\text{Sn}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4$ の使用量は、

トリグリセライドの脂肪酸エステル基のモル数と六塩化タンクステンのモル数の比が 1.5 ~ 6.0 : 1、特に 3.0 : 1 になるようにするのが好ましく、また $\text{Sn}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4$ と六塩化タンクステンの比は 4 : 1 ~ 6 : 1 が好ましい。

本反応の溶媒としては、ベンゼン、クロルベンゼン、ブロムベンゼン、オージクロルベンゼン、m-ジクロルベンゼン、1,2,4-トリクロルベンゼン、テトラクロルエチレン、1,1,2,2-テトラクロルエタンを使用することができる。溶媒の量は多い方が、触媒の溶解度が高く、粘度が低下するため収率が向上するが、実際には原料油脂と等量(容積)使用するのがよい結果を与える。

- 11 -

本反応は、水分が実質的に存在しない状態で行う必要があり、このために、油脂と溶媒の混和物を予め加熱して、白濁の旨出物がなくなる迄留出を行う。

本反応は、実験室的な小規模の場合には、重合用アンプル又はコック付の耐圧硝子管を使用し、空間が液量の 5 倍以上あるようにして実施するのが好ましいが、工業的には、攪拌機、冷却管付きて、減圧又は乾燥した不活性ガス、例えば窒素あるいは炭酸ガス置換下に実施できる反応釜によつて行われる。

本反応を実施するには、乾燥した窒素ガスで置換された容器に六塩化タンクステン、油脂の溶媒溶液、次いで $\text{Sn}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4$ を順次入れ、好ましくは減圧下反応させる。反応温度

- 12 -

は 80 ~ 120°C、反応時間は 2 ~ 3 時間が適当である。反応を常圧下おこなう場合には触媒を 2 分し、その 1 つを最初に加えて反応を行い、次いで残りを加えて更に反応を行うのが好ましく、斯くするときは収率を理論値に近づけることができる。

反応液は希アンモニア水を加えて触媒を分解し、水層を除去し、有機層を分別蒸留する。分別蒸留の初期の段階で、1,4-シクロヘキサジエン(72.3 ~ 72.5°C)、3-ヘキセン(68°C)、6-ドデセン(220°C)、
 $\text{Sn}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4$ (270°C)、9-オクタデセン等(280°C)の順序で回収される。斯くして回収された $\text{Sn}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4$ は次の反応に再使用できる。

- 13 -

-290-

- 14 -

BEST AVAILABLE COPY

斯くして得られた未反応アルコール性アルカリ金属アルコラートを加えて加熱反応させる。アルカリ金属アルコラートは、原料トリクリセライドのエステル価より計算した理論量の1.3～1.5倍モルを使用し、これは0.2Nアルコール溶液として用いるのが好ましい。反応は40～60分間加熱還流することによつて完了する。

反応液は塩酸等で酸性としたのち、ローハキサン等で抽出し、水で充分洗浄した後乾燥する。溶媒を留去後残留物を減圧蒸留すれば、前留として、未反応のトリクリセライドが飽和および不飽和脂肪酸エステルとして回収され、次いで目的の9-オクタデセンニ酸ジエステルが得られる。

- 15 -

弱いので、本発明方法の收率の方が良い等の利点を有する。

以上のように、本発明によればオレイン酸メチルエステルに比較し安価で、しかも入手容易なトリクリセライド（油脂）から9-オクタデセンニ酸ジエステルを得ることができる。

そして、これはA.T.Bломquistら：J.Am.Chem.Soc., 70, 34-36(1948)記載のジケテン法、特開昭52-118447号記載のディックマン法、チーグラー法、ルテカ法、アシロイン融合法等によつてムスク香料のシベトンに導くことができる。

次に本発明の実施例並びに9-オクタデセンニ酸ジエステルからシベトンを製造するのに最も收率のよいジケテン法を参考例として示す。

特開昭56-77243(5)

回収された不饱和脂肪酸エステルは、オレフィンメタセシス反応に付せば9-オクタデセンニ酸ジエステルとすることができますので、再利用が可能である。

本発明方法とオレイン酸メチルエステルをオレフィンメタセシス反応に付す公知方法を比較すれば、①公知方法が原料として油脂より製造精製し得られたオレイン酸メチルエステルを使用するのに対し本発明方法は油脂をそのまま利用できるので原料が入手容易でかつ安価であり、②オレフィンメタセシス反応において、エステル基は触媒として働き触媒の活性を低下せしめるが、トリクリセライドのエステル基はオレイン酸メチルのそれよりも立体障害が大きく、触媒を被毒する力が

- 16 -

なお、本実施例において、理論收率とは反応率50%の時の收率を100%とした値であり、したがつて最高理論收率は200%となる。

実施例1

乾燥器裏換下50ml重合用アンブルに順次六塩化タンクステン1.3g、オリーブ油（オレイン酸8.2%、リノール酸4%含有）18.5gおよびテトラ-n-ブチルスズ3.0gを取り、次いでドライアイス-メタノール液冷却下、真空中で封管した。この重合用アンブルを振盪下80℃で3時間加熱し、冷却後開封した。得られた反応混合物にベンゼン50mlおよび5%アンモニア水15mlを加えて触媒を分解し、次いで水層を除き、ベンゼ

- 17 -

- 18 -

特開昭56- 77243(6)

グステン 0.66 g、オリーブ油 18.5 g、テトラ-*n*-ブチルスズ 1.5 g およびクロルベンゼン 30 mL を使用する以外は実施例 1 と同様にして 9-オクタデセンニ酸ジメチルエステル 3.0 g (理論収率 65.3%) を得た。

実施例 3

乾燥窒素置換下 50 mL 聚合用アンプルに六塩化タンクステン 0.7 g、サフラワー油 (オレイン酸 15%、リノール酸 65% 含有) 1.5 g およびテトラ-*n*-ブチルスズ 2.3 g を取り封管した。80°C に加熱下 3 時間振盪し、冷却後開封した。得られた反応混合物にベンゼン 50 mL と 5% アンモニア水 15 mL を加え、攪拌して触媒を分解し、水層を除いたのちベンゼン層を 3 回水洗した。1,4-シ

ン層を 3 回水洗後ベンゼンを留去した。更に減圧蒸留 (135°C / 2 mmHg) にてテトラ-*n*-ブチルスズおよび 9-オクタデセンを留去後、残液に 0.2 N ナトリウムメチラート-メタノール 120 mL を加え、還流下 40 分加熱した。この反応液に水 120 mL および 2 N-塩酸 60 mL を加え、ロ-ヘキサンで 3 回抽出し、次いでロ-ヘキサン層を合して中性となるまで水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。ロ-ヘキサンを留去後減圧蒸留 (168 ~ 170°C / 0.3 mmHg) すれば 9-オクタデセンニ酸ジメチルエステル 2.8 g (理論収率 61.0%) を得た。

実施例 2

80 mL 聚合アンプルを使用し、六塩化タン

- 19 -

クロヘキサジエンおよびベンゼンの留去後、減圧下で 6-ドデセン次いでテトシ-*n*-ブチルスズおよび 9-オクタデセンを留去した。この残液に 0.2 N ナトリウムメチラート-メタノール溶液 120 mL を加え、還流下で 40 分間加熱し、得られた反応液に水 120 mL および 2 N-塩酸 60 mL を加え、ロ-ヘキサンで 3 回抽出した。ロ-ヘキサン層を合し、中性になるまで水洗したのち無水硫酸ナトリウムで乾燥した。ロ-ヘキサンの留去後減圧蒸留すれば 9-オクタデセンニ酸ジメチルエステル 2.4 g (理論収率 65%) を得た。

実施例 4

乾燥窒素置換下、80 mL 聚合アンプルに六塩化タンクステン 0.66 g、テトラ-*n*-ブ

- 20 -

チルスズ 1.5 g、オリーブ油 18.5 g およびクロルベンゼン 20 mL を取り、次いでドライアイス-メタノール液冷却下に真空中で封管した。80°C で 3 時間振盪下反応後開封し、さらにヘキサクロルタンクステン 0.4 g、テトラ-*n*-ブチルスズ 1.0 g を加えた。聚合作用アンプルを再度上記要領で封管して、さらに 80°C で 3 時間反応させた。この反応混合物を実施例 1 と同様に処理して、9-オクタデセンニ酸ジメチルエステル 4.0 g (理論収率 87%) を得た。

参考例

(1) 9-オクタデセンニ酸ジメチルエステルの
加水分解：

苛性カリ 16.8 g を水 9.5 mL およびエタノ-

- 21 -

- 22 -

BEST AVAILABLE COPY

ル 7.2 ml に溶解し、~~中~~中に 9-オクタデセ
ンニ酸ジメチルエステル 2.0 g を加え、還流
下 1.5 時間加熱した。ついで、大部分のエタ
ノールを留去したのち、6 N-塩酸で中和し
てジカルボン酸を遊離せしめエーテルで抽出
した。エーテル抽出液を 2 回水洗し、無水硫酸
ナトリウムで乾燥後エーテルを留去し、減
圧下十分に乾燥して 9-オクタデセンニ酸を得、
つきの閉環によるシペトン合成反応の原
料に供した。

(2) シペトンの合成：

9-オクタデセンニ酸 9 g にチオニルクロ
リド 1.0 ml およびエーテル 2.5 ml を加え加温
した。30 分後に温度を 70°C に上げ、同温
度に 1 時間保つた。ついでエーテルを留去し、

特開昭56-77243(7)
減圧下過剰のチオニルクロライドを除き、9
-オクタデセンニ酸クロリドを得た。得られ
た 9-オクタデセンニ酸クロリド 4 g を 400
ml のエーテルに溶解し、これをエーテル 1.8
およびトリエチルアミン 2.0 ml の入つた 2.8
の三つロフラスコ中に還流攪拌下 1.6 時間を
掛けて滴下した。滴下速度の調節と、滴下管
の詰りを防ぐために、Hershberg 滴下ロート
(Organic Synthesis Vol 18, 16 頁 W.J.
Scott 記載) が好ましい。反応後エーテル
1.8 ml を留去し、残液を 3 N-塩酸で洗浄し、
さらにエーテルを留去した。以上の閉環反応
の操作を 2 回行ない、2 回分のケテンダイマー
を合わせ、これに苛性カリ 4 g、水 8 ml お
よびメタノール 12.0 ml を加えて室温で 2 日

- 23 -

- 24 -

間攪拌した。さらに 4 時間還流下加熱したの
ち水 500 ml を加え、ロー-ヘキサンで繰り返
し抽出した。得られたロー-ヘキサン層を無水
硫酸マグネシウムで乾燥後減圧蒸留を行なえ
ば、143 ~ 148°C / 3 mmHg のシペトン
1.68 g (收率 29%) を得た。シス体 34
%、トランス体 66% であつた。

以 上

出願人 高砂香料工業株式会社

代理人 弁理士 有賀 三幸

弁理士 高野 登志雄

BEST AVAILABLE COPY